

Acrylic acid powder coatings and production method thereof

Publication number: CN1123302
Publication date: 1996-05-29
Inventor: WENGUANG DING (CN); NING SHI (CN); ZHAO YUTING (CN)
Applicant: QILU PETRO CHEMICAL CO CHINESE (CN)
Classification:
- international: C08F220/10; C08F220/32; C09D5/03; C09D133/02; C09D133/04; C08F220/00; C09D5/03; C09D133/02; C09D133/04; (IPC1-7): C09D133/02; C09D5/03
- european:
Application number: CN19941014195 19941125
Priority number(s): CN19941014195 19941125

Report a data error here

Abstract of CN1123302

The prepn method adopts as solution polymerization process. Only three kinds of conventional monomer are used, copolymerized into an acrylic resin containing epoxy group, then several fillers, assistants are added, and passed through such processes of thermofusion-mixing and pulverizing, etc. and finally an acrylic powdered coating is made up. ADVANTAGE-. said prepn method is simple, product cost is low, properties are stable and raw materials are easily available.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 94114195.0

[51] Int. Cl.⁶

C09D133/02

[43] 公开日 1996年5月29日

[12] 申请日 94.11.25

[71] 申请人 中国石化齐鲁石油化工公司

地址 255436 山东省淄博市124信箱

[72] 发明人 丁文光 石宁 赵玉庭

刘福胜 孙中新

[74] 专利代理机构 齐鲁石油化工公司专利事务所

代理人 张玉洁

C09D 5/03

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 新型丙烯酸粉末涂料及制备方法

[57] 摘要

一种丙烯酸粉末涂料及所使用的树脂和制备方法, 本发明采用溶液聚合, 仅使用三种常规单体共聚合成一种含有环氧基团的丙烯酸树脂, 然后通过加入各种填料, 助剂, 经热熔混合, 粉碎等过程, 最终得到一种丙烯酸粉末涂料, 可满足工业使用要求, 该产品和制法具有成本低, 原料易得, 制备过程简单, 性能稳定的特点。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种用于制备丙烯酸粉末涂料的树脂, 包括: 通式为

$$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{COOCH}_2 - \overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2$$
 (其中R为H或CH₃)的含有环氧基团的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯(A), 通式为 $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}_1}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{COOR}_2$ (其中R₁为H或CH₃, R₂为C1-18的烷基)的丙烯酸烷基酯(B), 和含有乙烯基的芳烃化合物(C), 其特点是: 该树脂由上述三种单体组成, 含量为: (以下均为重量百分比)

① 10~30%的A,

② 40~70%的B,

③ 10~40%的C,

该树脂的分子量为1000~10000, 软化点为80~120℃,

2. 按权利要求1所述的树脂, 其特征是所述的含有环氧基团的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯可以是甲基丙烯酸环氧丙酯或丙烯酸环氧丙酯.

3. 按权利要求1所述的树脂, 其特征是所述的丙烯酸烷基酯可以是(甲基)丙烯酸甲酯, (甲基)丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸丙酯(甲基)丙烯酸丁酯, (甲基)丙烯酸异丁酯, (甲基)丙烯酸2-乙基己酯.

4. 按权利要求1所述的树脂, 其特征是所述的含有乙烯基的芳烃化合物可以是苯乙烯, 甲基苯乙烯, 乙基苯乙烯等.

5. 按权利要求1所述的树脂, 其特征是该树脂的最佳分子量为3000~5500, 软化点100~110℃,

6. 一种用权利要求1所述的树脂做成的粉末涂料, 包括: 丙烯酸树脂、填料、固化剂、流平剂和催化剂, 其特征是: 该涂料的组成和含量为: (均为重量百分比)

30~90%的丙烯酸树脂;

15~30%的填料;

5~20%的固化剂

0.5~0.7%的流平剂;

0.1~3.0%的催化剂;

7. 一种制备丙烯酸粉末涂料的方法, 包括所用树脂的制备以及将树脂与一定比例的填料, 颜料, 固化剂、流平剂、催化剂混合、经挤出剪切混合、粉碎、过筛, 其特征是: 使用本发明的树脂。

8. 按权利要求7所述的方法, 其特征是所述的树脂制备过程中采用脱气方法其脱气温度为180~210℃, 真空度控制在 $1.0 \sim 1.01 \times 10^{-4}$ Pa

说明书

新型丙烯酸粉末涂料及制备方法

本发明涉及一种新型制备丙烯酸粉末涂料用的树脂组合物及该粉末涂料和制备方法。

丙烯酸粉末涂料是一种装饰性、户外性、附着力优越的涂料。由于它不使用溶剂，完全克服了溶剂带来的中毒、火灾、对环境的污染等缺点，因而它的使用越来越广泛，在家用电器、自行车、摩托车等许多领域中使用，其使用性优于环氧粉末涂料、甚至聚酯粉末涂料。

丙烯酸粉末涂料的开发，在日本较为活跃。如日本专利特开昭50--158621和特开昭50--159518中介绍了丙烯酸粉末涂料，其中使用的成膜物由含有环氧基的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯和其它可聚合的单体共聚而成，并且混入了含有甘油酯的其它改性树脂，以增加交联密度。这种方法虽然能制得性能良好的粉末涂料，但由于所用的改性树脂价格较高，国内难以得到，使制粉成本上升，经济上不合理。

本发明的目的就是为了降低成本，获得一种原料易得，制备工艺简单，性能稳定的丙烯酸粉末涂料，以及制备涂料所用的树脂。

上述目的，是通过如下构思实现的：即采用本发明的树脂制备的新型丙烯酸粉末涂料。本发明使用的树脂是(甲基)丙烯酸酯共聚物，该共聚物由三种类型的单体构成，不需加入提高交联密度的其它改性剂，所用的三种单体为：

① 10--30% (重量) 的通式为 $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{COOCH}_2 - \overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2$ 的含有环氧基团的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。式中的R为H或 CH_3 ，如甲基丙烯酸环氧丙酯或丙烯酸环氧丙酯。

② 40--70% (重量) 的具有通为 $\text{CH}_2 = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \text{COOR}_2$ 的丙烯酸烷基酯。式中：R1为H或 CH_3 ，R2为碳原子数1--18的烷基。

如:(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,甲基丙烯酸丙酯,(甲基)丙烯酸丁酯,(甲基)丙烯酸异丁酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

③10--40%(重量)的含有乙烯基的芳烃化合物

如:苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯等。

本发明的技术方案详述如下:首先制备共聚物树脂。

将上述三种共聚物单体通过共聚反应制得共聚物,可采取的共聚方法包括:溶液聚合、乳液聚合、悬浮聚合、本体聚合,其中以溶液聚合最为适合,所使用的溶液包括:甲苯、乙苯、二甲苯、苯、丙酮、甲乙酮等,其中以甲苯最为合适,聚合温度一般控制在105~115℃,聚合过程中使用的引发剂包括:过氢化合物类和偶氮化合物类,如:过氧化苯甲酰,特丁基过氧化氢,过氧化二异丙苯,偶氮二异丁腈等,其用量为单体重量的1--5%(重量)。

将得到的上述共聚物进行脱气处理,脱除溶剂后,才能得到粉末涂料用树脂,脱气方法有连续塔式脱气,间歇釜式脱气,塔式脱气可连续操作,产量较大,但产品质量难以控制,设备要求严格;釜式脱气,设备投资较大,产品质量易于控制,操作方便,脱气温度一般控制在180--210℃,真空度控制在 $1.0\sim 1.01\times 10^5$ Pa时,达到脱气终点,脱气处理后,趁热放出树脂,冷却至室温,得到淡黄色脆性树脂。

本发明得到的树脂具有以下特征:分子量为1000~10000,(最佳为3000~5500);软化点为80~150℃,(最佳为100~110℃);玻璃化温度为45~70℃(最佳50~65℃);分子量分布在2.0以下,挥发物含量为1~10%,(重量),(最佳<8%),否则将影响粉末涂料的储存性和涂膜的外观,以上测试均采用国标方法。

将上述制得的树脂与一定比例的填料、颜料、固化剂、流平剂、催化剂混合,再经螺杆挤出机剪切混合、粉碎、过筛、便可得到本发明的粉末涂料。

本发明粉末涂料中,树脂含量为30-90%(重量),该粉末涂料中使用的填料有钛白粉、轻质碳酸钙、锌钡白、滑石粉等,其用量为15--30%(重量)。

该粉末涂料中使用的颜料与溶剂漆中使用相同,其用量根据所需色度而定。

该粉末涂料中使用的固化剂是一种脂肪族二元羧酸,如己二酸、癸二酸、月桂酸、十四烷基二酸等,其用量为5-20%(重量)。

该粉末涂料中使用的流平剂为市售的丙烯酸高碳酸酯类的聚合物,如宁波南海化学有限公司生产的GLP系列流平剂,其用量为0.5--0.7%(重量)。

该粉末涂料中使用的催化剂为季胺盐类化合物,如十六烷基三丁基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、四丁基碘化铵、十六烷基三甲基溴化铵,等其用量为0.1--0.3%(重量)。

本发明所得的涂料,其粒度为180--200目,可自由流动的粉末,将其喷涂在经过磷化处理的金属表面上,然后进行烘烤,便可得到涂膜光滑、平整、色泽均一的表面涂层,常用的喷涂方法有:摩擦喷涂、静电喷涂、流动床喷涂等方法,其中以静电喷涂较适合。

本发明的粉末涂料,喷涂后的涂层镜向光泽度为90--94(160℃), (按GB1743--79测定),抗冲强度为2.94--4.41焦耳(按GB1732--79测定),柔韧性 1--2级(按GB1731--79测试),附着力 1--2级(按GB1720--79测试),铅笔硬度2H以上。

本发明的丙烯酸粉末涂料及其所采用的树脂的制备方法,将通过以下实施例进一步说明:

实 例 1

树脂单体配方为:

丙烯酸丁酯	25g
甲基丙烯酸甲酯	35g
甲基丙烯酸缩水甘油酯	18g
苯乙烯	22g

将以上单体及1.8g过氧化苯甲酰混合均匀.

在 250ml带有回流冷凝器的四口圆底烧瓶中,加入100g甲苯,通入 N_2 ,置换瓶中空气,开动搅拌,升温至109~112℃,甲苯开始回流.保持温度不变,开始滴加混合单体,在2小时内加完,补加0.2g过氧化苯甲酰,继续保温反应2小时,得到均匀透明粘稠的聚合物溶液.

将上述得到的聚合物溶液200g加入到250ml的三口瓶中,开动搅拌,升温进行脱气处理,至甲苯沸腾馏出,随着甲苯的蒸出,温度逐步升高.当温度达到140℃时,开始抽真空,在真空下脱出甲苯,直到温度达220℃,真空度为 1.0×10^{-5} Pa为止,趁热将树脂倒出,冷至室温,得到淡黄色透明的脆性树脂.

实施例 2--5

树脂合成的单体配方如表1所示,其它与实施例1相同.

表1

实例	2	3	4	5	6	7
甲基丙烯酸 缩水甘油酯(g)	20	18	20	19	20	28
甲基丙烯酸甲 酯(g)	35		33		15	
苯乙烯(g)	17			18	15	35
甲基苯乙烯 (g)		22	22		20	
丙烯酸丁酯(g)	28		25	28		25
甲基丙烯酸丁 酯(g)		25				12
丙烯酸甲酯(g)		35		35	30	
分子量	5600	2590	8200	3540	5800	9300
软化点(°C)	108	91	119	101	110	120

实例 8

涂料配方为：

例1中的树脂	70g
钛白粉(锐钛型)	25g
癸二酸	10g
GLP505流平剂	0.7g
十六烷基三甲基氯化胺	0.5g
群青	1g

将以上物料在高搅机中高速混合5分钟,然后在单螺杆挤出机上挤出,挤出温度为110°C,将挤出物冷却、粉碎、过180目筛,得到粉末状可自由流动的颗粒,即丙烯酸粉料涂料。

以静电喷涂方式涂于经过磷化处理的样片上,电压为50KV,空气压力

1.5大气压,样品涂好后,在180℃下固化20分钟,按国标方法测试样片的各项性能与有关的对比数据一并列于表2中。

表 2.

项 目	实测值	昭 50.158621测量值
抗冲强度(焦耳)	3.01	杜邦冲击.45
光泽度(60°)	94	92
附着力	一级	
柔韧性	一级	
硬度	2H	

实例 9--14

涂料配方如表3所示,其它与实例8相同

表3

实例	9	10	11	12	13	14
例2-7中的树脂(g)	70	60	80	70	30	95
钛白粉(g)	15	25	20	15	40	30
轻质碳酸钙(g)	10					
锌钡白(g)			10	10	10	
群青(g)	1	1	1	1	1	1
癸二酸(g)		8	12	10		20
己二酸(g)	8				8	
GLP流平剂(市售)(g)	0.7	0.5	0.7	1.0	2.0	0.3
十六烷基三甲基氯化胺(g)	0.5		0.5		1	
四丁基溴化胺(g)		0.8		0.5		2.0
冲击强度(焦耳)	3.0	2.96	3.6	3.0	3.4	3.2
光泽度(%)	90	91	90	93	91	91

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.